

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-4114

⑬ Int. Cl.³
H 01 G 9/00

識別記号

庁内整理番号
A 7924-5E

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 電気二重層キャパシタ

門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

⑭ 特願 昭57-114590

⑭ 発明者 棚橋一郎

⑭ 出願 昭57(1982)6月30日

門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

⑭ 発明者 西野敦

⑭ 出願人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

⑭ 発明者 吉田昭彦

⑭ 代理人 弁理士 中尾敏男 外1名

2

明細書

1、発明の名称

電気二重層キャパシタ

2、特許請求の範囲

(1) 主に炭素繊維や活性炭繊維で構成された分極性電極と、その片面に形成された金属電極と、前記分極性電極の他面側に設けられた電解質とを有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

(2) 分極性電極の片面に形成された金属電極が外装ケースの半区分を兼ねた第1電極に接し、かつ分極性電極の他の片面に、電解質が含浸されたセパレータを介し、外装ケースの他の半区分を兼ねた第2電極が対向していることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

(3) 2つの分極性電極がそれぞれの金属電極が形成された面を外側にして対向するとともに、2つの分極性電極間に電解質が含浸されたセパレータが介在し、かつ2つの分極性電極にそれぞれ形成された金属電極のうちの一方の電極は

外装ケースの半区分を兼ねた第1電極に接し、他方の電極は外装ケースの他の半区分を兼ねた第2電極に接していることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

(4) 第1電極と第2電極がガスケットを介し互いに接合していることを特徴とする特許請求の範囲第2項または第3項記載の電気二重層キャパシタ。

(5) 金属電極がプラズマまたはアーカ放電により形成された溶射金属からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項または第3項記載の電気二重層キャパシタ。

(6) 溶射金属がAl, Ni, Cu およびZnからなるグループのなかから選択された少なくとも1種からなることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の電気二重層キャパシタ。

(7) 分極性電極表面の単位面積当たりの溶射金属の重量が0.05～500 mg/m²の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の電気二重層キャパシタ。

(8) 炭素繊維がフェノール系活性炭繊維からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、電気二重層キャパシタに関するもので、更に詳細に説明すれば、分極性電極として炭素繊維を用い、集電体として分極性電極上に直接溶射形成された導電物質を用いた電気二重層キャパシタに関するものである。そして本発明の特徴を活かして、小型のコイン形状の大容量キャパシタが簡易な製造方法で実現化するものである。

従来、電気二重層キャパシタとしては、第1図に示すようにアルミニウム材料を加工したエクスパンドメタル、パンチングメタルを集電体1とし、この集電体1の表面に、分極性電極2として、活性炭粉末を主成分とし、ポリマーなどでバインダーとしたベースト4を成型プレス、または圧延ローラ5にかけ拘持させ、セパレータ3を介して一对の集電体1と分極性電極2とを捲回し、電解液を注入したものが一般的であった。

5 ページ

の特性向上はみられるものの、未だ不満足な点が多くあった。

本発明は、これらの欠点を解決するために、分極性電極として従来の活性炭ベーストの代わりに炭素繊維を、集電体として前記炭素繊維上に溶射法により形成した導電体層を有する電気二重層キャパシタである。さらに具体的には、この様に機械的強度の高い集電体-分極性電極の構成を活かしたコイン型平板電気二重層キャパシタに関するものである。

まず本発明で用いる炭素繊維について説明する。分極性電極として要求される性質は、①単位重量当たりの表面積が大きく、②電気抵抗が小さく、③機械的強度が高く、④耐薬品性が高いことである。以後述べる活性炭繊維は、従来の活性炭粉末が有している①、②、④の性質に加えて③の電極としての機械的強度も合わせ持っている非常に有効な材料である。この要求を満たす活性炭繊維としては、フェノール系(硬化ノボラック繊維)、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系の四種類があ

しかしながら、このような集電体と分極性電極の構造を有する電気二重層キャパシタでは、金属集電体1と分極性電極、すなわち活性炭電極2との接触力が弱く、集電体メタルネットから分極性電極が脱落、はく離していったり、捲回による応力のため、使用中に両者の接触力が弱くなっているたりする結果、電気二重層キャパシタの内部抵抗が徐々に増大し、容量が徐々に減少していく傾向がみられた。

また、活性炭粉末とバインダー4よりなる分極性電極を、集電体メタルに圧延ロールする時、その溶布効率は悪く、かつ分極性電極の不均一塗布、圧延による容量ばらつきも改善すべき点としてあげられてきた。

このような構造上の欠点を解決するために、例えば、集電体メタル表面をプラスティングなどの操作により粗面化して分極性電極との接触強度を高めたり、活性炭粉末にメチルセルロースのような結着剤を加え、活性炭同志の結合力を強くしたり、種々の試みがなされているが、いずれも若干

6 ページ

る。これらの原料繊維を用いて、炭素繊維化あるいは、活性炭繊維化する方法は第2図に示す通りである。

すなわち、原料繊維を直接炭化、賦活する方法と、一旦炭素繊維化したあとに賦活する方法がある。一般的には、一度炭素繊維化した後に、水蒸気と窒素とからなる混合ガス雰囲気下で700~800℃の温度で賦活化を行なう。炭素繊維の表面積と電気抵抗、柔軟性とは、反比例の関係にあるので、炭素繊維から活性炭繊維に賦活するに従って表面積の増大がともない、炭化収率は低下し、電気抵抗、柔軟性は悪くなる。電気二重層キャパシタの分極性電極として用いるためには、原料繊維の種類によって異なるが、炭化収率は10~80%程度が好ましく、炭化収率10%以下では表面積は大になるが、原料繊維によっては柔軟性がなくなり、集電加工時の機械的強度に耐えられなくなる。また、逆に炭化収率80%以上では、電気抵抗、柔軟性、炭素繊維強度は優れているが、表面積が小となり、単位体積当たりの電気容量が

小さくなるので好しくない。

表1に種々の炭素繊維の特徴を示す。

以下 余 白

	フェノール系	レーヨン系	アクリル系	ピッチ系	ヤシガラ繊状
表面積 (m^2/g)	1500～2000	1400	900	700	800
引張強度 (N/mm^2)	50～70	5～10	200～250	60	—
引張強度率 (N/mm^2)	2000～3000	1000～2000	2000～3000	3000～3500	—
電気比抵抗 ($\times 10^5 \Omega^{-1}cm$)	1000～3000	2000～3000	800～1000	2000～3000	—
電極形状	フェルト状 （繊維平織 織機）	有 無	有 無	無 無	無 無
ベーパー状	有	有	無	無	有
不活性電極としての性質	強くて柔軟 性に優れ、 電極としての機能を果たさなくなる。	硬くて稍々 もろい	硬くて柔々 もろいが、 ヤシガラ成 ガラ成より 優れていた	硬くてもろ いが、ヤシ ガラ成より 優れていた	薄状の電極に するには集電 体が必要で容 量効率が優 て小である
炭素繊維の主な特徴	—	—	—	—	—
最適	—	—	—	—	—

表1)

この表1より明らかのように、アクリル系、ピッチ系は、一般に稍々柔軟性にかけ、また表面積が稍々大きい。また、レーヨン系は表面積が大であるが、繊維がもろく、またフェルト状の炭素繊維は普及しているが、抄紙化が困難で、ベーパー状は可能であり、耐薬品性、耐水性に問題がある一方、フェノール系炭素繊維は硬化ノボラック繊維を原料とするもので、このフェノール系炭素繊維は硬化ノボラック繊維が不溶融性で且つ熱収縮が小さいために原料繊維を予め不融化する必要がなく、織物や不織布がそのまま活性炭化ができ、また強くて柔軟性に優れているので、電気二重層キャパシタの分極性電極として、特に優れている。また、フェノール系炭素繊維を原料にした抄紙化には数々の特長を有し、特にフェノール系炭素繊維を原料にバインダーとして特殊カイノール（日本カイノール株式会社製フェノール系繊維の商品名）を用いて抄紙化したものは、柔軟性、電気抵抗、耐水性、耐薬品性、巻回加工強度、加工精度、電気容量、コスト等の数々の面で優れて優れた特

長を有することが認められた。

次に本発明で用いる集電電極について述べる。

本発明で用いる集電電極は、プラズマ浴射、アーチ浴射法により分極性電極上に直接形成された導電体刷である。この導電体材料としては、電解液に対して電気化学的に安定な Al, Ni, Cu, Zn などである。浴射による付着量は 0.05 mg/cm^2 ～ 600 mg/cm^2 が適当である。この範囲以下だと、電気抵抗が高く、電極としての機能を果たさなくなる。またこの範囲より多いと、電極厚さが厚くなりすぎ、炭素繊維刷からの剥離、脱落が起り易くなったり、ひび割れが生じたりして逆に機械的強度が弱くなる。上記の適量の集電浴射刷を有する分極性炭素繊維電極は、このような機械的強度と、活性炭特有の性質を兼ね備えているとともに、従来のペースト法による時に比べ、製造時の取扱いが非常に優れ、この結果、次に述べるようなコイン型平板電気二重層キャパシタが容易に提供される。

以下に具体的な実施例として、第3図、第4図を

用いコイン型平板電気二重層キャパシタを例にあげて説明する。

図に示すように、フェノール系活性炭繊維（厚さ0.3mm、表面積2000m²/gr）または、アクリル系活性炭繊維（厚さ0.3mm、表面積800m²/gr）10の表面に厚さ5μmのAl層11をプラズマ溶射法により形成する。この二層構造物12を、直径2mmの円板状に打抜型で打抜き、二層構造物13を得る。セパレータにプロピレンカーボネート30wt%、アーブチロラクトン70wt%の混合電解質を含浸したもの14を二層構造物13ではさみ、さらにこれを2つのアルミニウムケース15、16ではさみ、ガスケット17で封口する。

表2に本発明による電気二重層キャパシタの諸特性を示す。同じく表2に比較のために、炭素繊維分極性電極上に溶射電極を有さないもの、従来のパンチングメタル集電極上に活性炭ベーストを塗布した構造のものについて、同一形状の試作品の特性を示す。

(表2)

No.	使用活性炭	容量	内部抵抗	高温負荷寿命
				1.7V 70°C 1000 hr
本 発 明 1	フェノール系 活性炭繊維	3 F	0.15Ω	(容量変化) -3%
従 来 2	アクリル系 活性炭繊維	1.6 F	0.15Ω	-3%
従 来 3	フェノール系 活性炭繊維	1 F	0.3Ω	-8%
例 4	活性炭粉末 + バインダー	0.8 F	0.4Ω	-20%

以上の実施例の結果に示すとおり、本発明の電気二重層キャパシタは、単位体積あたりの容量が従来の活性炭粉末ベーストを用いるものの2~3倍であり、内部抵抗も低い。また70°C 1000 hr の高温負荷寿命テストにおいても、活性炭ベースト方式のものが、集電極からのベーストの剥離などによる大きな容量変化が見られるのに対し、本発明キャパシタは初期値が長時間安定に保たれ

る。

さらに、活性炭繊維表面に金属溶射層を有さないものを分極性電極として用いた平板型キャパシタは、活性炭ベースト方式と比較すると、容量が大きく、内部抵抗も小さい。しかしながら、活性炭繊維表面方向の抵抗が本発明キャパシタより大きいことにより、集電が完全には達成されないので本発明キャパシタよりも初期特性は劣る。また長期信頼性の点からも、活性炭ベーストよりは機械的強度が強いものの、溶射層による補強がなされていないことから、活性炭繊維の端部の脱落、切断などが起こる可能性があり、高温負荷寿命テストにおいて若干の容量低下がみられる。

このように特性的に本発明電気二重層キャパシタは優れ、さらには製造する観点からも、分極性電極が打抜きのような簡単な操作で可能になり、製造時の活性炭の脱落もないことから、容量ばらつきも非常に小さくなる。

以上のように本発明によると、高性能、高容量、小型大容量平板キャパシタが簡易な製造法で得ら

れ、しかも特性ばらつきを最少限におさえてつくることが可能になる。

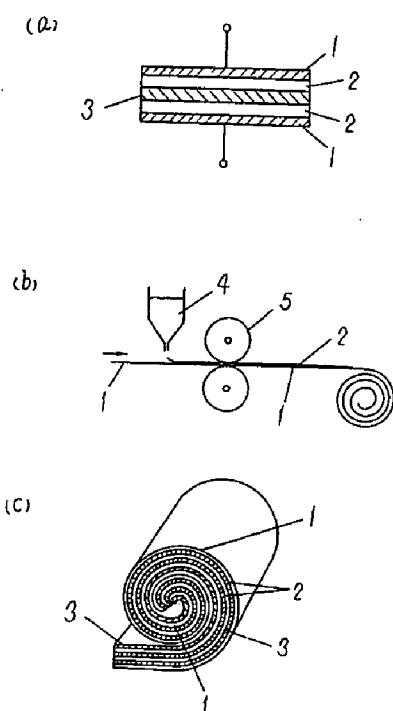
4. 図面の簡単な説明

第1図(a)は従来の電気二重層キャパシタの構成を示す図、第1図(b), (c)は同じく従来の電気二重層キャパシタの製造法を示す図、第2図は活性炭繊維の製造法を示す図、第3図は本発明による電気二重層キャパシタの製造法の一例を示す図、第4図は同じく本発明による電気二重層キャパシタの構成を示す図である。

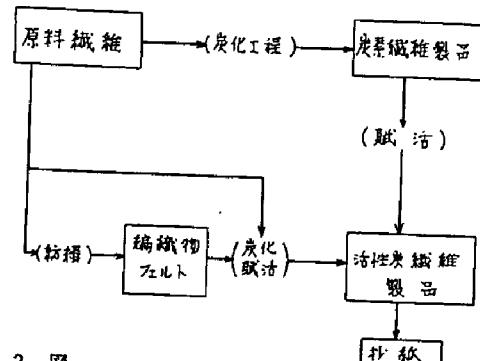
10……活性炭繊維、11……Al層、12、
13……二層構造物、15、16……ケース。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 性別1名

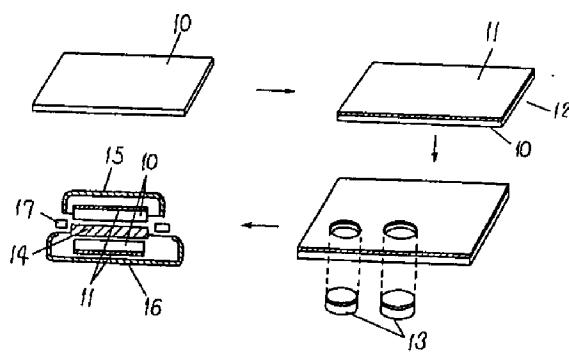
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

